

УДК 665.766.4

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ БЕЗЗОЛЬНЫХ СУКЦИНИМИДНЫХ ПРИСАДОК
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЛОЗОЛЬНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ**

*А.В. ФАКЕЕВ; канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ; канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ
(Полоцкий государственный университет);
К.П. АНТУХ; Д.С. НИКОЛИН
(СООО «ЛЛК-НАФТАН»)*

Исследуется синтез высокощелочной сукцинимидной присадки на основе полиаминов различного строения. Рассмотрена возможность получения малозольного моторного масла категории СЗ₁₂ по классификации АСЕА на основе высокощелочных беззольных сукцинимидных присадок. Приведены результаты аналитического контроля моторных масел, полученных на основе модифицированных пакетов присадок, содержащих синтезированные сукцинимидные присадки.

Ключевые слова: нефтехимическая промышленность, аминирование алкенилэтантарного ангидрида, высокощелочные сукцинимидные присадки, малозольное моторное масло, классификация АСЕА.

Современное машиностроение развивается бурными темпами. Согласно исследованию, проведенному компанией Wards Auto в 2010 году, общее количество автотранспортных средств превысило 1 миллиард. По прогнозу независимого аналитического агентства экономического развития Global Insight, к 2035 году мировой автопарк достигнет 3 миллиардов автомобилей.

Учитывая, что при эксплуатации автомобилей (сгорании топлива) выделяется большое количество вредных, загрязняющих атмосферу веществ, эта проблема привлекает пристальное внимание экологов. В 1966 году в США были приняты первые в мире ограничения концентрации вредных выбросов в выхлопе. В Европе первое регулирование появилось в 1972 году, в 1988-м был разработан экологический стандарт Евро-0, который развивается и совершенствуется, подтверждение тому – принятый в 2015 году стандарт Евро-6.

Для выполнения более жестких норм содержания токсичных веществ в отработанных газах стали применять выпускную систему, включающую в себя сажевый фильтр (Particulate Filter – англ.). При попадании в фильтр зола, образовавшаяся при разложении и окислении присадок, оседает и накапливается в нем, что существенно уменьшает срок эксплуатации сажевого фильтра. По этой причине перспективным направлением совершенствования качества моторных масел является разработка моторных масел low SAPS (Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur – англ.) с улучшенными химмотологическими свойствами [1; 2]. Моторное масло с характеристикой low SAPS является маслом, содержащим в минимальном количестве сульфатную золу, фосфор и серу [3; 4].

Один из способов решения данной проблемы – расширение функционального действия беззольных дисперсантов – позволяет уменьшить вовлечение зольных присадок в компонентный состав товарного масла [5; 6].

На базе предприятия СООО «ЛЛК-НАФТАН» проведен синтез модифицированных сукцинимидных присадок с последующим компаундированием моторного масла, соответствующего категории СЗ₁₂ по классификации АСЕА.

Основная часть. Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств высокощелочной сукцинимидной присадки С-1100 на основе синтеза присадки С5-А, а также синтез высокощелочной борированной сукцинимидной присадки С-1100Б на основе синтеза присадки С5-АБ; создание пакета присадок, позволяющего получить моторное масло, соответствующее категории СЗ₁₂ по классификации АСЕА.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать высокощелочную сукцинимидную присадку С-1100 путем взаимодействия алкенилэтантарного ангидрида с полиаминами различного строения;
- провести борирование синтезированной присадки С-1100 и изучить химмотологические характеристики синтезированной высокощелочной борированной присадки;
- подобрать базовую основу, позволяющую при внесении модифицированного пакета присадок получить моторное масло, соответствующее категории СЗ₁₂ классификации АСЕА и классу 5W-40 по классификации SAE J300;
- всесторонне изучить функциональные свойства полученного моторного масла и сравнить его характеристики с моторным маслом, получаемым на основе пакета присадок РА-4501.

Первый этап исследования – получение высокощелочной сукцинимидной присадки путем взаимодействия алкенилэтантарного ангидрида с полиаминами различного строения.

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Характеристики сукцинимидной присадки С-1100 на полиаминах различного строения

Показатель	Полиамин				Метод испытания
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	
Кислотное число, мг КОН/г	1,16	1,12	0,94	1,84	Методика ЛЛК-НАФТАН
Щелочное число, мг КОН/г	40,27	45,65	84,39	81,9	ГОСТ 11362-96
Массовая доля азота, %	1,62	1,89	3,51	3,44	п. 5.7 ТУ ВУ 390401182.028-2012
Массовая доля свободных полиаминов, %	0,08	0,12	0,35	0,24	п. 5.6 ТУ 38.101146-77
Массовая доля воды, %	0,06	0,06	0,06	0,06	ГОСТ 2477-65
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	–	–	196,9	230	ГОСТ 33-2000

Согласно предварительному расчету, щелочное число полученной присадки не должно быть ниже 75 мг КОН/г. Результаты анализа показали, что только присадка, полученная на основе полиаминов № 3 и № 4, может быть использована для дальнейшего борирования и компаундирования пакета присадок.

Следующий этап исследования – борирование синтезированной присадки С-1100 на полиаминах № 3 и № 4. Результаты синтеза приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Характеристика сукцинимидной борированной присадки С-1100Б на полиаминах № 3 и № 4

Показатель	Полиамин	
	№ 3	№ 4
Щелочное число, мг КОН/г	81,26	79,15
Массовая доля азота, %	3,42	3,37
Массовая доля бора, %	1,78	1,91
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	286,7	378,7

Из таблицы видно, что присадки С-1100 на полиаминах № 3 и № 4 имеют близкие физико-химические свойства, поэтому решающим фактором при выборе присадки для компаундирования пакета присадок стал экономический. Смесь тяжелых полиаминов (полиамин № 4), в отличие от полиамина № 3, является остатком четкой разгонки полиаминов, то есть побочным продуктом с нерегулярным составом, что значительно снижает его стоимость.

Результаты проведенного сравнения основных показателей присадок С5-А, С5-АБ и их модифицированных аналогов представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Основные показатели присадок

Показатель	Единица измерения	С5-А	С-1100	С5-АБ	С-1100Б
Щелочное число	мг КОН/г	25	82	23	79
Содержание азота	% масс.	1,4	3,5	1,3	3,4
Содержание свободных полиаминов	% масс.	0,27	0,24	0,11	0,08
Вязкость кинематическая при 100 °С	мм ² /с	224	230	342	379
Содержание бора	% масс.	–	–	1	1,9

Анализ основных показателей присадок С5-А, С5-АВ и их модифицированных аналогов позволил установить следующие зависимости:

- 1) увеличение щелочного числа происходит вследствие увеличения содержания азота в присадке;
- 2) содержание свободных полиаминов уменьшается из-за более длительной выдержки присадки на стадии аминирования при высокой температуре, что необходимо для полноты реакции;
- 3) содержание бора в борированном продукте увеличивается пропорционально азоту;
- 4) увеличение вязкости при борировании происходит резко, нелинейно, из-за склонности бора образовывать комплексные соединения, что затрудняет получение сукцинимидной присадки с высоким содержанием бора на производстве.

Синтезированные присадки С-1100 и С-1100Б на основе полиамина № 4 использовались для получения пакетов присадок РА-4501МА и РА-4501МБ.

Пакет присадок РА-4501МА содержит в своем составе только неборированную сукцинимидную присадку С-1100, в то время как в пакете РА-4501МБ содержится часть присадки С-1100 и часть С-1100Б. Следовательно, этот пакет обладает усиленными антикоррозионными и противоизносными свойствами.

Следующий шаг – выбор и компаундирование базовой основы для получения моторного масла на основе пакетов РА-4501МА, РА-4501МБ и оригинального пакета РА-4501 с целью сравнения эксплуатационных характеристик.

В состав базовой основы вовлекаются четыре компонента: два высококачественных базовых масла; загуститель (присадка, улучшающая вязкостно-температурные свойства, т.е. повышающая индекс вязкости); депрессорная присадка. Состав базовой основы приведен в таблице 4.

Таблица 4. – Состав базовой основы моторного масла

Компонент	% масс.
10%-ный раствор загустителя в SN-150	19
Депрессорная присадка	0,2
Базовое масло VHVI	40
Базовое масло SN-150	40,8
Итого:	100

Данный состав базовой основы был выбран для получения моторного масла, соответствующего классу 5W-40 по классификации SAE J300.

В соответствии с целью исследования и поставленными задачами на выбранной базовой основе получены моторные масла с вовлечением пакетов присадок РА-4501М и РА-4501. Результаты компаундирования приведены в таблице 5.

Таблица 5. – Сравнение характеристик моторных масел на основе пакетов присадок РА-4501 и РА-4501МА

Показатель	Единица измерения	Масло 4501	Масло 4501-МА	Требования
Щелочное число	мг КОН/г	9,63	10,47	$\geq 6,0$
Зольность сульфатная	% масс.	1,29	0,92	$\leq 0,8$
Содержание фосфора	% масс.	0,1152	0,0949	$\geq 0,070 \leq 0,090$
Содержание серы	% масс.	0,4327	0,4027	$\leq 0,3$
Время окисления на PDSC	мин	22,08	16,31	–

Исходя из результатов, приведенных в таблице 5, делаем вывод: масло 4501-МА не соответствует требованиям по содержанию сульфатной золы (0,92% вместо 0,8%), также не проходит по содержанию серы и фосфора (0,4 и 0,0949% при необходимых 0,3% и 0,07...0,09% соответственно). Кроме того снизилось время окисления моторного масла, измеряемое с помощью дифференциального сканирующего калориметра (PDSC) с 22,08 до 16,31 мин, то есть ухудшилась термостабильность масла.

С учетом полученных данных были компаундированы пакеты присадок для масел 4501М 2А и 4501М 2Б. Для уменьшения сульфатной зольности масла вовлечение высокощелочной сульфатной присадки уменьшено и пропорционально увеличено содержание нейтральной сульфатной присадки.

Сравнительная характеристика моторных масел, полученных на основе пакетов присадок РА-4501М 2А и РА-4501М 2Б, приведена в таблице 6.

Таблица 6. – Сравнение характеристик моторных масел на основе пакетов присадок РА-4501М 2А и РА-4501М 2Б

Показатель	Единица измерения	Масло 4501М 2А	Масло 4501М 2Б	Требования
Щелочное число	мг КОН /г	9,34	9,84	$\geq 6,0$
Зольность сульфатная	% масс.	0,86	0,87	$\leq 0,8$
Содержание фосфора	% масс.	0,1009	0,0981	$\geq 0,070 \leq 0,090$
Содержание серы	% масс.	0,4217	0,4107	$\leq 0,3$
Время окисления на PDSC	мин	16,10	–	–

На основании данных, приведенных в таблице 6, можно заметить, что уменьшение зольности масла было недостаточным (содержание сульфатной золы превышает 0,8% масс.), в то время как уменьшение содержания высокощелочной сульфонатной присадки привело к незначительному уменьшению щелочного числа и времени окисления на PDSC.

Состав пакетов присадок РА-4501М 3А и РА-4501М 3Б разработан с учетом предыдущих результатов. Содержание высокощелочного сульфоната повторно было снижено. Содержание нейтрального сульфоната осталось без изменений; Для улучшения высокотемпературных свойств увеличено содержание аминного антиокислителя и уменьшено вовлечения дитиофосфатной присадки для снижения содержания фосфора в масле.

Сравнительная характеристика моторных масел, полученных на основе пакетов присадок РА-4501М 3А и РА-4501М 3Б, приведена в таблице 7.

Таблица 7. – Сравнение характеристик моторных масел на основе пакетов присадок РА-4501М 3А и РА-4501М 3Б

Показатель	Единица измерения	Масло 4501М 3А	Масло 4501М 3Б	Требования
Щелочное число	мг КОН/г	6,76	7,44	$\geq 6,0$
Зольность сульфатная	% масс.	0,67	0,72	$\leq 0,8$
Содержание фосфора	% масс.	0,0861	0,087	$\geq 0,070 \leq 0,090$
Содержание серы	% масс.	0,3946	0,4027	$\leq 0,3$
Время окисления на PDSC	мин	20,92	31,76	–
Вязкость динамическая CCS при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	мПа·с	6320	6160	≤ 6600
Вязкость динамическая MRV при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$	мПа·с	32100	33500	≤ 60000
Вязкость кинематическая, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	мм ² /с	12,91	12,78	$\geq 12,5$

На основании данных, приведенных в таблице 7, установлено, что имеет место снижение щелочного числа, однако его показатели остались в требуемом интервале ($\geq 6,0$ мг КОН/г). Сульфатная зольность понизилась до необходимого уровня ($\leq 0,8\%$ масс.). Содержание фосфора находится в диапазоне (0,07...0,09% масс.). Время окисления масла РА-4501М 3А на PDSC увеличилось на 23% (с 16,10 до 20,92 мин) по сравнению с предыдущим образцом. Время окисления масла 4501М 3Б составило 31,76 мин, что на 52% больше модифицированного моторного масла с неборированным сукцинимидом.

По результатам анализа вязкостно-температурных характеристик масел 4501М 3А и 4501М 3Б установлено, что они соответствуют классу SAE 5W-40.

Следует отметить, что содержание серы в моторном масле не изменялось при изменении состава пакетов присадок, так как источниками серы в пакете присадок являются: сульфонаты, дитиофосфаты, осеренный алкилфенолят.

Однако в настоящее время необходимо вовлечение данных присадок в моторное масло, поскольку сульфонаты и алкилфеноляты улучшают термическую стабильность масла, моющие функции, а также частично отвечают за нейтрализующую способность масла, при уменьшении их содержания понизится

щелочное число масла, ухудшатся противоизносные свойства, заметно увеличатся лако- и нагарообразования в зоне высоких температур в двигателе.

Дитиофосфаты отвечают за противоизносные свойства, но главным образом за антиокислительные свойства масла. При уменьшении их содержания значительно снизится время окисления моторного масла на PDSC. Дитиофосфаты являются самыми дешевыми антиокислителями, что также затрудняет их замену на антиокислители другого вида (аминный или фенольный).

Заключение. Для получения присадки С-1100 наиболее эффективным аминирующим агентом оказалась смесь тяжелых полиаминов – полиамин № 4, с помощью которого получена присадка со щелочным числом более 80 мг КОН/г и содержанием азота 3,3% масс.

На стадии борирования получена присадка С-1100Б, содержащая 1,9% бора, что на 0,9% больше, чем у используемой присадки С-5АБ.

Полученные моторные масла 4501М 3А и 4501М 3Б соответствуют классу 5W-40 по классификации SAE J300, а также соответствуют большинству лабораторных показателей категории С3₁₂ по классификации ACEA за исключением содержания серы.

Наиболее эффективные способы достижения этой цели – частичное или полное замещение сульфонатных присадок на алкилсалицилатные, а также замена компонента базовой основы (базового масла SN-150) на базовое масло II и III группы по классификации API.

Синтезированные беззольные сукцинимидные присадки С-1100 и С-1100Б могут использоваться не только в качестве компонентов пакетов присадок, но и как самостоятельные продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Use of a novel non-phosphorus antiwear additive for engine oils / U. Kristen [et al.] // SAE Tech. Pap. Ser. – 1987. – № 872080. – P. 10.
2. Чертков, Я.Б. // Нефтепереработка и нефтехимия / Я.Б. Чертков, А.Б. Виппер. – Киев : Наук. думка. – 1993. – Вып. 45. – С. 19.
3. Hackländer, A. Typical limit values for motor oils from diesel engines (stationary or non-stationary) / Astrid Hackländer // Öl Checker. – 2010. – Spring. – P. 8.
4. Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition ; Edited by Leslie R. Rudnick / Designed Materials Group Wilmington, Delaware, USA.
5. Синтез высоковязких поли- α -олефинов и освоение промышленного производства масла ПАОМ-20 / О.Н. Цветков [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – М. : Издат. центр «Техинформ» МАИ. – 2014. – № 3. – С. 26.
6. Оценка эффективности действия сукцинимидных присадок к моторным маслам / А.Л. Чудиновских [и др.] // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – М. : Издат. центр «Техинформ» МАИ. – 2013. – № 6. – С. 13.

Поступила 21.07.2017

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF HIGH-QUALITY ABSOLUTELY SUFFICIENT SUKCCINIMIDE ADDITIVES FOR THE LOW-SAPS MOTOR OILS PRODUCTION

A. FAKEYEU, S. POKROVSKAYA, I. BURAYA, K. ANTUH, D. NIKOLIN

The synthesis of a highly alkaline succinimide additive based on polyamines of various structures is studied. The possibility of obtaining low-ash motor oil of category C3-12 according to the classification of ACEA (Association of European Automobile Manufacturers) on the basis of high alkaline ashless succinimide additives is considered. The article presents the results of analytical control of motor oils obtained on the basis of modified additive packages containing synthesized succinimide additives.

Keywords: petrochemical industry, aminating of alkenyl succinic anhydride, high-alkali succinimide additives, low-ash engine oil, ASEA classif.